

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>B01J 35/04, 29/04, 23/22, 21/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/31711</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. September 1997 (04.09.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/00804 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 20. Februar 1997 (20.02.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 07 577.7      29. Februar 1996 (29.02.96)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). BRÖCKER, Franz, Josef [DE/DE]; Schwanthalerallee 20, D-67061 Ludwigshafen (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). PÜTTER, Hermann [DE/DE]; Haardter Strasse 1a, D-67433 Neustadt (DE). SCHULZ, Michael [DE/DE]; Dhauner Strasse 39, D-67067 Ludwigshafen (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> GRID CATALYST BASED ON TITANIUM ZEOLITE OR VANADIUM ZEOLITE AND ON INERT RETICULATED FABRICS FOR USE IN THE CATALYSIS OF OXIDATION REACTIONS <b>(54) Bezeichnung:</b> NETZKATALYSATOR AUF BASIS VON TITAN- ODER VANADIUMZEOLITHEN UND INERTEN NETZGEWEBEN ZUR BESCHLEUNIGUNG VON OXIDATIONSREAKTIONEN <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a grid catalyst based on titanium zeolite or vanadium zeolite and on inert reticulated fabrics suitable for use in the catalysis of oxidation reactions such as the epoxidation of olefins, the production of hydrogen peroxide or the synthesis of hydroxylamine.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft einen Netzkatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben, welcher sich zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen wie der Epoxidierung von Olefinen, der Wasserstoffperoxid-Erzeugung oder der Hydroxylamin-Synthese eignet.</p>		

Netzkatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Netzkatalysator auf Basis von Titan- und Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben und seine Verwendung zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen.

- 10 Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung entsprechende Verfahren zur Herstellung von Epoxiden, von Wasserstoffperoxid und von Hydroxylaminen.

- Von Titanzeolithen ist bekannt, daß sie sich als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen eignen. So wird beispielsweise in der EP-A 100 119 (1) ein Verfahren beschrieben, womit Propen in Gegenwart von Lösungsmitteln mit wäßrigem Wasserstoffperoxid an Titanzeolithen zu Propylenoxid epoxidiert werden kann. Die Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon durch Umsetzung mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid an Titansilikaliten lehrt die EP-A 208 311 (2) und die Hydroxylierung von Aromaten mittels Wasserstoffperoxid an synthetischen Zeolithen ist aus der GB-A 2 116 974 (3) bekannt. Die Oxidation gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoffperoxid an Titansilikaliten wird in der EP-A 376 453 (4) beschrieben.

- Die Syntheseroute über die Ausgangsstoffe Propen, Wasserstoff und Sauerstoff für die Herstellung von Propylenoxid beschreiben die DE-A 44 25 672 (5) sowie die in (5) zitierten Publikationen. Als Katalysatoren werden funktionalisierte Zeolithe eingesetzt.

- In den genannten Schriften (1) bis (5) werden Netzgewebe als Träger nicht erwähnt. Netzkatalysatoren ohne Zeolithe sind jedoch aus anderen Anwendungen als der vorliegenden bekannt. Aus der EP-A 511 739 (6) sind weiterhin Membranen zur Anwendung in Trennverfahren bekannt, welche Aluminiumoxid-Träger mit darauf aufgezogenen Filmen aus Zeolithkristallkörpern darstellen. Yamazaki und Tsutsumi beschreiben in Microp. Mater. 5 (1995), S. 245-253 (7) die Herstellung und die Eigenschaften von Membranen aus Mordenit (einer Zeolith-Struktur) auf Edelstahl oder Polytetrafluorethylen. Zeolithe auf Kupferdrahtgeflechten als Reduktionskatalysatoren für die Abgasreinigung (DeNox) sind von Calis et al. aus Chem.-Ing.-Tech. 67 (1995), S. 777-780 (8) bekannt. Die in (6) bis (8) genannten Zeolithe sind jedoch frei von Titan oder Vanadium.

Solche Arten der Trägerung, wie sie in (6) bis (8) beschrieben sind, sind nun speziell für die Problemstellung eines Epoxidierungsverfahrens schon alleine deshalb nicht anwendbar, da Alkalimetall bereits in Spuren die katalytische Aktivität von Titan- und Vanadiumzeolithen bei Oxidationsreaktionen zunichte machen können. Beispielsweise geht man in (7) und (8) von alkalimetallhaltigen Zeolith-Synthesegelen aus.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, verbesserte Katalysatoren, insbesondere für die Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen. Insbesondere sollen die Katalysatoren mit möglichst wenig Aufwand herstellbar sein und eine hohe Effizienz zeigen.

Demgemäß wurde ein Netzkatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben gefunden.

Als inerte Netzgewebe, d.h. Trägernetze, insbesondere Drahtgeflechte, kommen vorzugsweise solche aus Metallen wie Edelstahl, Kupfer, Silber, Aluminium oder Nickel oder Legierungen wie Messing oder Kanthal (Eisen/Chrom/Aluminium/Kobalt), Kunststoffen wie Polytetrafluorethylen, Aluminiumoxiden wie  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Glasfasern, Kohlefasern oder Graphit in Betracht. Es können auch mehrere der genannten Netzgewebematerialien nebeneinander verwendet werden.

Da bereits Spuren von Alkalimetallen die katalytische Aktivität der Titan- und Vanadiumzeolithe bei Oxidationsreaktionen zunichte machen können, weist der erfindungsgemäße Netzkatalysator vorzugsweise einen Alkalimetallgehalt (insbesondere sind hier Natrium und/oder Kalium gemeint) von weniger als 500 ppm, insbesondere von weniger als 100 ppm, vor allem von weniger als 40 ppm auf, jeweils bezogen auf die Gewichtsmenge der Titan- bzw. Vanadiumzeolithe. Derart niedrige Alkalimetallgehalte können durch entsprechende Herstellmethoden erzielt werden.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen, die kleiner als 0,9 nm sind, liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworth, 2nd Ed., London 1987.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu  
5 ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 311 983 oder der EP-A 405 978. Außer Silizium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie Aluminium, Gallium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

- 10 Im erfindungsgemäßen Netzkatalysator kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

15

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich bei etwa  $960\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden können und

- 20 sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen  $\text{TiO}_2$ -Phasen unterscheiden.

Typischerweise stellt man die genannten Titan- und auch Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer

- 25  $\text{SiO}_2$ -Quelle, einer Titan- bzw. Vanadium-Quelle wie Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base ("Schablonen-Verbindung"), z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage um-  
30 setzt, wobei das kristalline Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan bzw. das Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen  
35 mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor. Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß. Der pulverförmige Titan- bzw.  
40 Vanadiumzeolith müßte nun gemäß dem Stand der Technik abschließend in Zusätzen mit einem geeigneten inerten Binder in einem Formgebungsschritt verarbeitet werden, um ihn als Katalysator in einer handhabbaren Form verfügbar zu machen.

Bei dem Wunsch nach der Verwendung von Titanzeolithen vom Typ MFI, BEA, MTW, TON oder MOR als Katalysatoren ergeben sich aber hierbei einige schwerwiegende Nachteile.

- 5 Die Verarbeitung der hergestellten Titanzeolith-Pulver in Formgebungsschritten zur Fertigung konventionell handhabbarer Katalysatoren ist arbeitsaufwendig und erfordert nach einer Verstrangung mit oder ohne einen inerten Binder einen weiteren energieintensiven und zeitaufwendigen Trocknungs- und Kalzinier-
- 10 schritt. Auch das Aufbringen großer Zeolithkristalle über einen Schmelz- oder Sintervorgang ist nachteilig. Darüberhinaus ergeben sich bei einer Festbettanordnung der konventionell verformten Titanzeolithe Probleme beim Erzielen eines hohen Katalysatornutzungsgrades einerseits und der Wunsch nach geringerem Druckver-
- 15 lust längs des Reaktors andererseits. Bei Oxidationen in der Gasphase sind zudem hohe Gasgeschwindigkeiten wünschenswert, um durch kurze Verweilzeiten Folgereaktionen vermeiden zu können. - Diese Probleme sind durch die vorliegende Erfindung gelöst worden.
- 20 Bevorzugte Titan- oder Vanadiumzeolithe sind die in (5) beschriebenen Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur, vorzugsweise mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur MFI-, MEL- oder MFI/MEL-
- 25 Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., London 1987, beschrieben. Denkbar sind für die vorliegende Erfindung weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferrierit oder  $\beta$ -Zeolith und des Mor-
- 30 denits.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Netzkatalysator zusätzlich 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 8 Gew.-%, je-
- 35 weils bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadiumzeolithe, an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Gold, Silber, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Besonders bevorzugt ist die Mitverwendung der genannten Edelmetalle in den genannten Mengen beim Einsatz von Titan- oder
- 40 Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur.

- Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Titan- oder Vanadiumzeolithe, gegebenenfalls zusammen mit Edelmetallen oder Edelmetalle enthaltenden Verbindungen, auf inertes Netzgewebe, vorzugs-
- 45 weise durch Kontaktieren in einer hydrothermalen Umsetzung einer  $\text{SiO}_2$ -Quelle mit einer Titan- oder Vanadiumkomponente in Gegenwart wäßriger Lösungen von schwach konzentrierten Tetraalkylammonium-

halogeniden und zusätzlich Ammoniak oder von Tetraalkylammoniumhydroxiden, aufkristallisiert. Dabei ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, daß man die entstehenden Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Kristalle in hoher Ausbeute direkt in Form plättchenförmiger, alkalimetallfreier Primärkristallite erhält. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man katalytisch verwendbare Titansilikat-Zeolithe des Strukturtyps MFI, MEL, MTW, BEA, TON oder MOR vorzugsweise dadurch, daß man die Titankomponente in Form einer löslichen, wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Titanverbindung in der vorbeschriebenen Weise bei der hydrothermalen Umsetzung der Reaktionsmischung zusetzt.

Das erfindungsgemäße alkalimetallfreie Herstellverfahren für die Netzkatalysatoren macht es möglich, daß darüber hinaus das Material nach einer Temperaturbehandlung bei 350 bis 600°C, vorzugsweise bei 400 bis 550°C und insbesondere bei 450 bis 500°C direkt und ohne zusätzlichen Ionenaustausch auf den Netzgeweben in einer katalytisch wirksamen Form vorliegt und als Katalysator verwendet werden kann.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren an katalytisch aktivem Material, d. h. an gegebenenfalls edelmetallhaltigen Titan- oder Vanadiumzeolithen, beträgt üblicherweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%.

Die titan- oder vanadiumzeolithbeschichteten Netzgewebe können nun ihrerseits nach an sich bekannten Methoden zu Monolithen verformt werden, die sich direkt der Reaktorgeometrie optimal anpassen.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren vorteilhaft dann verwendet werden, wenn Reaktionswärmen über den gut leitenden, beispielsweise metallischen Körper der Netzkatalysatoren schnell zu- oder abgeführt werden sollen oder wenn die monolithische Netzpackung in einem durchströmten Reaktor zusätzlich die Funktion eines statischen Mischers übernehmen oder bei hohen Gasgeschwindigkeiten in der Gasphase einen möglichst geringen Druckverlust längs des Reaktors gewährleisten soll.

Die Herstellung der vorliegenden erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren ist deshalb besonders einfach, weil die Überführung der inerten Träger in die erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren üblicherweise bereits im Verfahrensschritt der Kristallisation der Titan- oder Vanadiumzeolithe erfolgt.

45

Die erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben eignen sich in hervorragender Weise zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen. Unter Oxidationsreaktionen sind dabei insbesondere Epoxidierungen von olefinischen Doppelbindungen, die Oxidation von Wasserstoff zu Wasserstoffperoxid, Ammoxidationsreaktionen und Hydroxylierungen, beispielsweise von Aromaten zu Phenolen, zu verstehen.

Demgemäß ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen mittels Sauerstoff oder sauerstoffliefernder Verbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine in Gegenwart der erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben umsetzt.

Abhängig vom umzusetzenden Olefin und von der Sauerstoff-Quelle kann die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Wird die Epoxidierung beispielsweise mit wäßrigem Wasserstoffperoxid durchgeführt, arbeitet man zweckmäßigerweise in flüssiger Phase, wogegen eine Umsetzung der Olefine beispielsweise mit einem Wasserstoff/Sauerstoff-Gasgemisch in einer Flüssigphasen- oder einer Gasphasen-Fahrweise erfolgen kann.

Wird die Epoxidierung beispielsweise mit wäßrigem Wasserstoffperoxid, z.B. 10 bis 50 gew.-%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, als sauerstoffliefernder Verbindung durchgeführt, führen schon die erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen allein ohne Edelmetallgehalt zu hervorragenden Ergebnissen. Arbeitet man dagegen beispielsweise mit einem Wasserstoff/Sauerstoff-Gasgemisch als Sauerstoff-Quelle, empfiehlt sich in vielen Fällen die Mitverwendung der genannten Edelmetalle in den erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren; insbesondere werden hierbei edelmetallhaltige Netzkatalysatoren bevorzugt, welche Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur enthalten.

Wird die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase vorgenommen, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutliche Selektivitätssteigerung des gewünschten Epoxids gegenüber den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.



Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird in der Regel bei Temperaturen von -20 bis 70°C, insbesondere -5 bis 50°C, vorgenommen. Bei Verwendung eines Wasserstoff/Sauerstoff-Gasgemisches kann das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff üblicherweise im Bereich  $H_2:O_2 = 1:10$  bis 1:1 variiert werden und ist besonders günstig bei 1:5 bis 1:1. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin liegt hierbei in der Regel bei 1:4 bis 1:10, vorzugsweise 1:5 bis 1:7. Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren werden, insbesondere eignet sich Stickstoff.

10

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppe wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung - in der Regel heterogenkatalytisch - unter Verwendung der erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben vornimmt. Dabei erzielt man insbesondere mit Netzkatalysatoren, welche Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur und vorzugsweise zusätzlich 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Titan- oder

Vanadiumsilikalite, eines oder mehrerer der oben genannten Edelmetalle enthalten, hervorragende Ergebnisse.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminen aus Ammoniak oder den entsprechenden Aminen, Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben vornimmt. Dabei erzielt man insbesondere mit Netzkatalysatoren, welche Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur und vorzugsweise zusätzlich 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadiumsilikalite, eines oder mehrerer der oben genannten Edelmetalle enthalten, hervorragende Ergebnisse.

Der erfindungsgemäße Netzkatalysator eignet sich insbesondere zur Herstellung von unsubstituiertem Hydroxylamin, daneben aber auch zur Herstellung von substituierten Hydroxylaminen aus den entsprechenden Aminen, Wasserstoff und Sauerstoff, z.B. aus cyclischen oder aliphatischen Aminen wie Cyclohexylamin, welche unter den Reaktionsbedingungen teilweise zu den entsprechenden Lactamen weiterreagieren können.

Werden Hydroxylamine in flüssiger Phase hergestellt, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 100 bar und in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutliche Selektivitätssteigerung des gewünschten Produktes gegenüber den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäße Umsetzung zu den gewünschten Hydroxylaminen wird in der Regel bei Temperaturen von -5 bis 70°C, insbesondere 20 bis 50°C, vorgenommen. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im Bereich  $H_2:O_2 = 1:10$  bis 1:1 variiert werden und ist besonders günstig bei 1:2,5 bis 1:1. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zum Ammoniak liegt in der Regel bei 1:1 bis 1:3, vorzugsweise 1:1,5 bis 1:1,7. Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren werden, insbesondere eignet sich Stickstoff.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für die beschriebenen Netzkatalysatoren sowie die katalytischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren

erläutern, ohne daß dadurch jedoch eine Beschränkung zu verstehen wäre.

#### Beispiel 1

5

Das Beispiel beschreibt die Herstellung eines erfindungsgemäßen Netzkatalysators mit Edelstahlnetzen als Trägermaterial.

In einem Rührkolben wurden 329 g deionisiertes Wasser vorgelegt  
10 und unter Rühren 22,7 g Tetraisopropylorthotitanat innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Die weiße Suspension wurde auf 5°C abgekühlt. Dazu gab man 272 g Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-% in Wasser) und rührte die orangerote Lösung noch 39 Minuten nach. Man fügte 704 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) zu und hielt  
15 die gelbe Suspension für 15 Stunden bei Raumtemperatur. Abschließend erhitze man 3 Stunden auf 80°C, um überschüssiges Wasserstoffperoxid zu zersetzen.

In einem Polypropylenbecher homogenisierte man 58,8 g Tetra-  
20 propylammoniumbromid, 88,7 g Silica (Aerosil® 200 der Fa. Degussa), 122,4 g deionisiertes Wasser und 626 g der vorgenannten Titanat-Hydrolysatsuspension.

In einen Autoklaven-Becher mit Teflon-Auskleidung gab man zwei  
25 Netzstücke von 10,8 g bzw. 11,9 g eines Edelstahl-Drahtgewebenetzes (Stahl 1.4401) und füllte mit 150 g des obigen Titanzeolith-Syntheseansatzes auf. Bei 175°C wurde innerhalb eines Zeitraumes von 168 Stunden kristallisiert.

30 Nach Beendigung der Kristallisation wurden die Netze entfernt, mit Wasser neutralgewaschen, bei 120°C getrocknet und bei 500°C unter synthetischer Luft (3 Vol.-% Sauerstoff-Anteil, 97 Vol.-% Stickstoff) kalziniert. Lose anhaftende Gelreste wurden mittels Druckluftstrahl entfernt. Die Gewichtszunahme durch aufkristalli-  
35 sierten Titanzeolith betrug 8,7 bzw. 8,0 Gew.-% bei den beiden Teilstücken. Diese Netze wurden ohne weitere Vorbehandlung in der Propylenoxid-Erzeugung von Beispiel 3 eingesetzt.

#### Vergleichsbeispiel A

40

Dieses Vergleichsbeispiel beschreibt die Herstellung eines Titan-silikalits mit MFI-Struktur, wie es nach dem Stand der Technik in EP 376 453 (4) beschrieben ist.

45 30 ml Tetraethylorthotitanat wurden unter Rühren (300 U/min) innerhalb von 15 Minuten in 375 ml deionisiertes Wasser getropft, welches zuvor auf 2°C abgekühlt worden war. Danach wurde mit

360 ml kalter Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-% in Wasser) versetzt, worauf sich eine orangerote Lösung bildete, die für die Dauer von 2 Stunden gerührt wurde. Danach wurden 625 ml wäßrige Tetrapropylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-% in Wasser) und nach  
5 einer weiteren Stunden 100 g kolloidale Silicasol-Lösung (40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , Ludox® AS-40 der Fa. Du Pont) zugegeben. Diese Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt, am nächsten Tag unter Rühren (300 U/min) für die Dauer von 7 Stunden auf 80°C erhitzt, in einen 2 l fassenden Druckrührbehälter eingefüllt  
10 und für die Dauer von 240 Stunden bei 175°C zur Reaktion gebracht.

Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde abfiltriert, der Filterkuchen mehrmals mit deionisiertem Wasser neutralgewaschen, bei 120°C über Nacht getrocknet und abschließend bei 550°C in Luft-  
15 atmosphäre kalziniert. Bezogen auf eingesetztes  $\text{SiO}_2$  betrug die Ausbeute an Titansilikalit 93 %. Nach dem Röntgenbeugungsmuster handelte es sich um reinen Titansilikalit mit MFI-Struktur.

#### Beispiel 2

20

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines erfindungsgemäßen Netzkatalysators mit Graphitnetzen als Trägermaterial.

In einem Rührkolben wurden 329 g deionisiertes Wasser vorgelegt  
25 und unter Rühren 22,7 g Tetraisopropylorthotitanat innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Die weiße Suspension wurde auf 5°C abgekühlt. Dazu gab man 272 g Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-% in Wasser) und rührte die orangerote Lösung noch 30 Minuten nach. Man fügte 704 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) zu und hielt  
30 die gelbe Suspension für 15 Stunden bei Raumtemperatur. Abschließend erhitze man 3 Stunden auf 80°C, um überschüssiges Wasserstoffperoxid zu zersetzen.

In einem Polypropylenbecher homogenisiert man 58,8 g Tetrapropyl-  
35 ammoniumbromid, 88,7 g Silica (Aerosil® 200 der Fa. Degussa), 122,4 g deionisiertes Wasser und 626 g der vorgenannten Titanat-Hydrolysatsuspension.

In einen Autoklaven-Becher mit Tefl a-Auskleidung gab man zwei  
40 Netzstücke von 5,2 g bzw. 5,3 g eines Graphitgewebenetzes (Fa. KDL 8042, 200 g/m<sup>2</sup>) und füllte mit 150 g des obigen Titanzeolith-Syntheseansatzes auf. Bei 175°C wurde innerhalb eines Zeitraumes von 168 Stunden kristallisiert.

45 Nach Beendigung der Kristallisation wurden die Netze entfernt, mit Wasser neutralgewaschen, bei 120°C getrocknet und bei 500°C unter Stickstoff kalziniert. Lose anhaftende Gelreste werden

mittels Druckluftstrahl entfernt. Die Gewichtszunahme durch aufkristallisierten Titanzeolith betrug 10,4 bzw. 8,7 Gew.-% bei den beiden Teilstücken. Diese Netze wurden ohne weitere Vorbehandlung in der Propylenoxid-Erzeugung von Beispiel 4 eingesetzt.

5

Vergleichsbeispiele B und C

Diese Synthesebeispiele beschreiben den Einfluß beim Wechsel von Tetrapropylammoniumhydroxid zu Tetrapropylammoniumbromid unter

10 gleichzeitiger Verwendung von Ammoniaklösung.

In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Glaskolben wurden 45,1 g deionisiertes Wasser auf 5°C abgekühlt. Dazu tropfte man innerhalb von 15 Minuten 6,9 g Tetraisopropylorthotitanat und  
 15 81,4 g Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-% in Wasser). Zu der entstandenen orangeroten Lösung fügte man 211,0 g einer Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) und ließ den entstandenen Ansatz sich über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Abschließend wurde für die Dauer von 3 Stunden auf 80°C unter Rühren erwärmt. Even-  
 20 tuell eintretender Gewichtsverlust wurde durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Ammoniaklösung ausgeglichen.

Von dieser so vorbereiteten Lösung wurden 156,8 g mit 56,0 g Tetrapropylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-% in Wasser) und 52,8 g  
 25 Ludox® AS-40 Silicasol (Du Pont) innerhalb 3 Minuten gemischt, in einen teflonausgekleideten Autoklavenbehälter eingefüllt und druckdicht verschlossen (im folgenden als Ansatz B bezeichnet).

Weitere 156,5 g der eingangs vorbereiteten Lösung wurden mit  
 30 14,7 g Tetrapropylammoniumbromid in 44,8 g Wasser und 53,1 g Ludox® AS-40 Silicasol (Du Pont) innerhalb von 3 Minuten gemischt, in einen teflonausgekleideten Autoklavenbehälter eingefüllt und druckdicht verschlossen (im folgenden als Ansatz C bezeichnet).

35

Die Ansätze B und C wurden jeweils bei einer Temperatur von 183 bis 185°C innerhalb von 192 Stunden zur Reaktion gebracht. Die kristallinen Reaktionsprodukte wurden abfiltriert, neutralgewaschen, getrocknet und an Luft bei 500°C für die Dauer von  
 40 5 Stunden kalziniert. Die Eigenschaften beider Vergleichsbeispiele sind in der nachfolgenden Tabelle gegenübergestellt.

45	Ansatz	Ausbeute	Si/Ti [molar]	Kalium [Gew.-%]	Größe [µm]	Form
	B	96 %	36	0,001	0,1	globulär
	C	95 %	36	0,001	26	plättchenförmig

## Beispiel 3

Dieses Beispiel beschreibt die erfindungsgemäße Propylenoxid-Erzeugung mit dem Katalysator aus Beispiel 1.

5

In einem Glasdruckautoklaven wurden 9 g Katalysator-Netz aus Beispiel 1 in 45 ml Methanol suspendiert. Nach dem Abkühlen des Autoklaven auf  $-30^{\circ}\text{C}$  wurden 20,5 g Propen aufgepreßt, danach brachte man den Autoklaven auf  $0^{\circ}\text{C}$ . Nun gab man 30 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung innerhalb von 20 min zu und rührte die Reaktionsmischung weitere 5 h bei  $0^{\circ}\text{C}$ . Nach Ende der Reaktion wurde die gelöste Menge an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Es wurden 1,65 Gew.-% Propylenoxid gefunden.

## 15 Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt die erfindungsgemäße Propylenoxid-Erzeugung mit dem Katalysator aus Beispiel 2.

20 In einem Glasdruckautoklaven wurden 15 g Katalysator-Netz aus Beispiel 2 in 45 ml Methanol suspendiert. Nach dem Abkühlen der Autoklaven auf  $-30^{\circ}\text{C}$  wurden 19,7 g Propen aufgepreßt, danach brachte man den Autoklaven auf  $0^{\circ}\text{C}$ . Nun gab man 40,6 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung innerhalb von 25 min zu und  
25 rührte die Reaktionsmischung weitere 5 h bei  $0^{\circ}\text{C}$ . Nach dem Ende der Reaktion wurde die Menge an gelöstem Propylenoxid gaschromatographisch mit 4,9 Gew.-% bestimmt.

Die Beispiele 1 bis 4 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren weniger aufwendig herzustellen sind und bessere Ergebnisse in der Epoxidierung liefern als mehrstufig konventionell geträgerte Titanzeolithe wie in Vergleichsbeispielen B bis E (s.u.) beschrieben.

## 35 Vergleichsbeispiel D

Dieses Beispiel beschreibt die Propylenoxid-Erzeugung mit unformtem Katalysator aus Vergleichsbeispiel B.

40 In einem Glasdruckautoklaven wurden 1,5 g Katalysator aus Vergleichsbeispiel B in 45 ml Methanol suspendiert. Nach dem Abkühlen der Autoklaven auf  $-30^{\circ}\text{C}$  wurden 23,5 g Propen aufgepreßt, danach brachte man den Autoklaven auf  $0^{\circ}\text{C}$ . Nun gab man 28,9 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung innerhalb von 20 min zu  
45 und rührte die Reaktionsmischung weitere 5 h bei  $0^{\circ}\text{C}$ . Nach dem

Ende der Reaktion wurde die Menge an gelöstem Propylenoxid gaschromatographisch mit 3,7 Gew.-% bestimmt.

#### Vergleichsbeispiel E

5

Dieses Beispiel beschreibt die Propylenoxid-Erzeugung mit geformtem Katalysator aus Vergleichsbeispiel B.

100 g Katalysator aus Vergleichsbeispiel B wurden mit 12,5 g

- 10 Ludox® AS-40, 5 g Methylcellulose und 70 ml Wasser 120 min lang im Knetter verdichtet und zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Die Stränge wurden bei 110°C über Nacht getrocknet und bei 500°C 5 h lang kalziniert. Die so erhaltenen Stränge wurden zu Splitt (Teilchenengröße ca. 1 mm) verarbeitet.

15

- In einem Glasdruckautoklaven wurden 1,5 g dieses Katalysatorsplitts in 45 ml Methanol suspendiert. Nach dem Abkühlen des Autoklaven auf -30°C wurden 29,7 g Propen aufgepreßt, danach brachte man den Autoklaven auf 0°C. Innerhalb von 20 min wurden nun 31 g
- 20 einer 30 gew.-%igen wäßrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung wurde weiter 5 h gerührt. Nach Ende der Reaktion wurde die Menge an gelöstem Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Es wurden 2,6 Gew.-% an Propylenoxid gefunden.

- 25 Dies belegt, daß beim Verformen ein wesentlicher Anteil der katalytischen Aktivität (siehe Vergleichsbeispiel D mit 3,7 Gew.-% Propylenoxid) des Ursprungsmaterials verlorenght.

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Netzkatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen  
5 und inerten Netzgeweben.
2. Netzkatalysator nach Anspruch 1 auf Basis von inerten Netzge-  
weben aus Metallen, Kunststoffen, Aluminiumoxiden, Glasfa-  
sern, Kohlefasern und/oder Graphit.  
10
3. Netzkatalysator nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Alkalime-  
tallgehalt von weniger als 500 ppm, bezogen auf die Gewichts-  
menge der Titan- bzw. Vanadiumzeolithe.
- 15 4. Netzkatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend Ti-  
tan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur und 0,01  
bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Titan- oder  
Vanadiumsilikalite, an einem oder mehreren Edelmetallen aus  
der Gruppe Gold, Silber, Rhenium, Ruthenium, Rhodium,  
20 Palladium, Osmium, Iridium und Platin.
5. Verfahren zur Herstellung eines Netzkatalysators gemäß den  
Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Titan-  
oder Vanadiumzeolithe und gegebenenfalls Edelmetalle oder  
25 Edelmetalle enthaltende Verbindungen auf inertes Netzgewebe  
aufkristallisiert.
6. Verwendung von Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder  
Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben zur Beschleunigung  
30 von Oxidationsreaktionen.
7. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen mittels  
Sauerstoff oder sauerstoffliefernder Verbindungen, dadurch  
gekennzeichnet, daß man die Olefine in Gegenwart von Netzkata-  
35 lysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und  
inerten Netzgeweben umsetzt.
8. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid nach Anspruch 7.
- 40 9. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasser-  
stoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Um-  
setzung in Gegenwart von Netzkatalysatoren auf Basis von Ti-  
tan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben vornimmt.



10. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminen aus Ammoniak  
oder den entsprechenden Aminen, Wasserstoff und Sauerstoff,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart  
von Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeo-  
lithen und inerten Netzgeweben vornimmt.

10

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/00804

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: BOLJ 35/04, BOLJ 29/04, BOLJ 23/22, BOLJ 21/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: BOLJ

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0388094 A1 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.), 19 September 1990 (19.09.90), page 2, line 34 - line 40; page 2, line 45 - line 51, abstract	1-6
A	DD 271101 A1 (TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN), 23 August 1989 (23.08.89), page 2, line 6 - line 12, abstract	1-10
A	Chem.-Ing.-Tech. 67, Vol., No 6, 1995, (Weinheim), Hans Peter Calis et al, "Anwendung von Zeolithen bei der selektiven katalytischen Reduktion von NOx in Industrieabgasen", page 777 - page 780, page 777, column 2; page 780, column 1-2; figure 3	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 Mai 1997 (29.05.97)

Date of mailing of the international search report

29 June 1997 (29.06.97)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/00804

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Microporous Materials, Vol., No 5, 1995, Satoshi Yamazaki et al, "Synthesis of a mordenite membrane on a stainless-steel filter and polytetrafluoroethylene plate substrates", page 245 - page 253, page 245, column 1-2</p> <p>— _____</p>	1-10

152875

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

20/05/97

International application No.

PCT/EP 97/00804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0388094 A1	19/09/90	JP 3047515 A	28/02/91
		US 5080882 A	14/01/92
DD 271101 A1	23/08/89	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00804

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: B01J 35/04, B01J 29/04, B01J 23/22, B01J 21/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: B01J

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0388094 A1 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.), 19 September 1990 (19.09.90), Seite 2, Zeile 34 - Zeile 40; Seite 2, Zeile 45 - Zeile 51, Zusammenfassung	1-6
A	DD 271101 A1 (TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN), 23 August 1989 (23.08.89), Seite 2, Zeile 6 - Zeile 12, Zusammenfassung	1-10
A	Chem.-Ing.-Tech. 67, Band, Nr 6, 1995; (Weinheim), Hans Peter Calis et al, "Anwendung von Zeolithen bei der selektiven katalytischen Reduktion von NOx in Industrieabgasen", Seite 777 - Seite 780, page 777, column 2; page 780, column 1-2; figure 3	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist

"B" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zurückzuführen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Rahmenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine öffentliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T"

Seitens Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht im Einklang steht, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X"

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y"

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann annehmbar ist

"Z"

Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29 Mai 1997

Abrendedatum des internationalen Recherchenberichts

29.06.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tommy Vikholm

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00804

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p data-bbox="297 373 1092 527">Microporous Materials, Band, Nr 5, 1995, Satoshi Yamazaki et al, "Synthesis of a mordenite membrane on a stainless-steel filter and polytetrafluoroethylene plate substrates", Seite 245 - Seite 253, page 245, column 1-2</p> <p data-bbox="613 562 732 604">-- -----</p>	1-10

152875

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00804

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP	0388094	A1	19/09/90	JP	3047515 A	28/02/91
				US	5080882 A	14/01/92
-----						
DD	271101	A1	23/08/89	KEINE		
-----						